

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-129452

(43)Date of publication of application : 09.05.2000

---

(51)Int.Cl.	C23C 18/42
	C23C 18/28

---

(21)Application number : 10-303094

(71)Applicant : INOAC CORP

(22)Date of filing : 23.10.1998

(72)Inventor : YAMAMOTO TOSHIHIRO

---

**(54) ELECTROLESS PLATING PRIMER AGENT, LAMINATE PROVIDED WITH ELECTROLESS PLATING LAYER AND ITS PRODUCTION****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a primer agent for forming an electroless plating layer having beautiful metallic luster, a laminate furnished with the electroless plating layer and the production method thereof.

**SOLUTION:** A primer agent consisting of (1) an alkoxysilane, (2) at least one of colloidal silica, silane coupling agent and titanium coupling agent, (3) at least one of metal oxide colloid, silane coupling agent and titanium coupling agent or (4) a metal alkoxide except titanium alkoxide and resin is used to firmly hold an electroless plating layer to the surface of formed articles consisting of an ABS resin sheet, etc., through the interposed primer layer (except for vessels having a plating layer on the inner surface), thus obtaining a laminate. Besides, a protective layer may be formed on the electroless plating layer surface to protect the plating layer.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] (1) alkoxysilane and (2) colloidal-silica list — the inside of a silane coupling agent and a titanium coupling agent — at least — on the other hand — (3) metallic-oxide colloid list — the inside of a silane coupling agent and a titanium coupling agent — at least — on the other hand — or the etching primer agent for nonelectrolytic plating characterized by containing (4) metal alkoxide (however, a titanium alkoxide being removed.) and resin.

[Claim 2] A laminate equipped with the etching primer layer for joining this base material and this nonelectrolytic plating layer to a base material and a nonelectrolytic plating layer, and a list (However, the above-mentioned base material constitutes a container, and when preparing the above-mentioned nonelectrolytic plating layer and the above-mentioned etching primer layer in the inner surface, it removes.) It sets. At least this etching primer layer of a silane coupling agent and the titanium coupling agents in (1) alkoxysilane and (2) colloidal-silica list on the other hand (3) They are either [ at least ] a silane coupling agent or the titanium coupling agents and (4) metal alkoxide (however, a titanium alkoxide is removed.) to a metallic-oxide colloid list. A laminate equipped with the nonelectrolytic plating layer characterized by drying the etching primer agent containing resin and making it form.

[Claim 3] A laminate equipped with the nonelectrolytic plating layer according to claim 2 by which a transparent protective layer is formed in the front face of the above-mentioned nonelectrolytic plating layer.

[Claim 4] On the surface of a base material, in (1) alkoxysilane and (2) colloidal-silica list, at least of a silane coupling agent and the titanium coupling agents on the other hand (3) They are either [ at least ] a silane coupling agent or the titanium coupling agents and (4) metal alkoxide (however, a titanium alkoxide is removed.) to a metallic-oxide colloid list. The 1st process which applies the etching primer agent containing resin, is dried and forms an etching primer layer, After applying to the above-mentioned etching primer layer the 2nd water solution containing the 1st water solution which contains silver complex ion in a list, and a reducing agent, A laminate equipped with the nonelectrolytic plating layer characterized by having the 2nd process which is dried and forms a silver plating layer (however, the above-mentioned base material constitutes a container, and when preparing the above-mentioned nonelectrolytic plating layer and the above-mentioned etching primer layer in the inner surface, it removes.) The manufacture approach.

[Claim 5] The manufacture approach of the laminate equipped with the nonelectrolytic plating layer according to claim 4 which performs activation to the above-mentioned etching primer layer following the 1st process of the above.

[Claim 6] The above-mentioned activation is the manufacture approach of a laminate equipped with a nonelectrolytic plating layer [ equipped with the process which contacts the water solution containing at least one sort in a stannous chloride, the first tin of a sulfuric acid, the hoe stannous fluoride, and a titanous chloride in the above-mentioned etching primer layer ] according to claim 5.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the etching primer agent for joining a nonelectrolytic plating layer (only henceforth a plating layer) to a base material. Moreover, this invention relates to a laminate (however, the above-mentioned base material constitutes a container, and when preparing the above-mentioned nonelectrolytic plating layer and the above-mentioned etching primer layer in that inner surface, it removes.) equipped with the etching primer layer which consists of this etching primer agent, and a plating layer, and its manufacture approach. Furthermore, in detail, it excels in endurance and the plating layer which has beautiful metallic luster is related with the laminate formed in the front face. Moreover, it is related with the manufacture approach that such a laminate can be manufactured especially easily. The laminate of this invention can be broadly used in the various fields which need design nature.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the plastics plating technique is known as an approach of giving metallic luster to non-conductive ingredients, such as plastics. Plastics plating is the approach of electroplating, after electric-conduction-izing a plastics raw material front face with nonelectrolytic plating. Moreover, the method of raising the adhesion of a non-conductive ingredient and a plating layer is taken as a first stage story of pretreatment of a base material by the anchor effect by mechanical surface roughening of chemical surface roughening by a strong oxidizing quality chemical or strong-base nature chemicals, such as \*\* chromic acid, or \*\* blasting processing etc.

[0003] Furthermore, in order to galvanize the front face of a base material selectively in recent years, or in order to avoid the activity of the chromic acid which is harmful matter, a coating including the catalyst for nonelectrolytic plating is applied to a base material, and various kinds of pretreatment approaches of raising adhesion are proposed. It is the approach (JP,9-135097,A) activated using a sulfuric acid as an accelerator after making a base material apply and dry the approach (JP,9-59778,A) of applying to a base material the coating which made the organic binder distribute the non-conductive fine-particles filler which made a front face support atom-like palladium as such a pretreatment approach, and the coating which contains as a filler the hydrate of the compound metallic oxide which consists of b palladium and titanium, and [0004]. c) After making a base material apply and dry the emulsion mold coating containing a stannous chloride, How (JP,7-49627,B) to contact a hydrochloric-acid acid-salt-ized palladium solution, d) After applying and drying the coating containing chitosan or a chitosan derivative, How (JP,6-33461,B) to contact the hydrochloric-acid acid-salt-ized first tin solution and a hydrochloric-acid acid-salt-ized palladium solution to a base material continuously, e) After making a base material apply and dry the acrylonitrile system coating containing the metal salt which discovers the catalysis of a nonelectrolytic plating reaction by reduction, the approach (JP,5-331683,A) of carrying out reduction processing etc. is mentioned.

[0005] However, when the coating containing the filler of a and b is used, it is not obtained but it is necessary to electroplate thickly for the application of accessories etc., and the smooth side which has metallic luster only with nonelectrolytic plating has many processes,

and is complicated. [ of processes ] Moreover, in the coatings containing the stannous chloride of c, since a stannous chloride is mostly distributed by the paint film at homogeneity, the stannous chloride which is not required contains also inside a paint film only on a front face, and these do not act as a catalyst. Furthermore, since the stability of a stannous chloride is low, insoluble precipitate  $[\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}]$  is produced in a coating, or there is a problem of oxidizing to the second tin and deactivating. In order to avoid this, when a hydrochloric acid or a chloride is added as a stabilizer of a stannous chloride, there is a possibility that these components that remain inside a paint film may invade the metal of the plating layer itself or the circumference.

[0006] Moreover, also in the coatings containing the chitosan of d etc., when it solubilizes by the inorganic acid similarly, there is a possibility that the acid which remains may corrode. Furthermore, by the approach of applying the acrylonitrile system coating of e, in order to dissolve polar high acrylonitrile system resin, the polar solvent excellent in solubility is needed, and when a substrate is plastics lacking in solvent resistance, such as a polycarbonate, this may be invaded by the solvent. Moreover, there is also a problem that many of metal salts contained inside the paint film like c do not act as a catalyst.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention solves the above-mentioned trouble and aims at offering the manufacture approach by which such a laminate is obtained easily to the etching primer agent for forming the etching primer layer which sticks and joins the laminate which formed the transparent protective layer in various base materials an etching primer layer, a nonelectrolytic plating layer, and if needed, and had the appearance of beautiful metallic luster in them, and a base material and a nonelectrolytic plating layer again.

[0008]

[Means for Solving the Problem] On the other hand, the etching primer agent for nonelectrolytic plating of the 1st invention is characterized by the thing of a silane coupling agent and the titanium coupling agents for which either [ at least ] a silane coupling agent or the titanium coupling agents (4) metal alkoxide (however, a titanium alkoxide is removed.), and resin are contained in (3) metallic-oxide colloid list at least at (1) alkoxysilane and (2) colloidal-silica list.

[0009] The above "the etching primer agent for nonelectrolytic plating" (henceforth an etching primer agent) is for being applied on the surface of a base material, and making an etching primer layer form in order to join firmly enough the base material and nonelectrolytic plating layer which consist of non-conductive ingredients, such as glass and plastics. This etching primer layer sticks a plating layer firmly on the surface of a base material, and it is formed in order to make it hard to exfoliate. Moreover, it is desirable to form a still more transparent protective layer in the front face of a plating layer. This protective layer is formed for the purpose of protecting a plating layer from oxidation by friction with a plating layer and other articles, or the oxygen in air, the chemical corrosion by other chemicals, etc.

[0010] As the above "alkoxysilane" of (1), a tetramethoxy silane, the polymer and a tetra-ethoxy silane, and the alkoxysilane of four or more organic functions, such as the polymer, are mentioned. Moreover, little \*\* rare \*\*\*\*\* also has the alkoxysilane of three organic functions represented by methyl trimetoxysilane, and good alkoxysilane of two organic functions represented by dimethyldimethoxysilane in the range which does not check a surface silanol group consistency or a hydrophilic property of a condensation reaction phase of alkoxysilane etc.

[0011] It is desirable to use resin equipped with the silanol group and hydrogen bond which alkoxysilane hydrolyzes and produces with alkoxysilane as resin contained in an etching primer agent, or the functional group which can carry out a chemical bond. As such resin, an alkyd resin, acrylic resin, melamine resin, urethane resin, polyester, a polyamide, an epoxy resin, phenol resin, cellulosic resin, etc. are mentioned to the thing and concrete target which have hydroxyl groups, such as an ester bond, ether \*\*\*\*, amide association, a urethane bond, urea association, and imide association, a carboxyl group, an amino group, a sulfhydryl group, etc., and acrylic resin, urethane resin, etc. are especially desirable. Although it is based also on the

class, when solid content of an etching primer agent is made into the 100 weight sections, as for these resin, it is desirable 10 – 99 weight section and to carry out 30–99 weight section content especially.

[0012] The catalyst used for plating adsorbs so much by the etching primer layer, and the adhesion of an etching primer layer and a plating layer improves, so that there is much alkoxysilane contained in an etching primer agent. However, if there is too much alkoxysilane, in order that the infinite form silica phase generated by hydrolysis of alkoxysilane may carry out phase separation macroscopically, an etching primer layer becomes cloudy or there are problems, like a crack tends to enter after desiccation. Furthermore, since a coat lacks in flexibility, adhesion with a base material may fall. Therefore, when solid content of an etching primer agent is made into the 100 weight sections, as for the content of alkoxysilane, it is desirable 1 – 90 weight section and to consider as 10 – 70 weight section especially.

[0013] Moreover, since the viscosity of an etching primer agent is adjusted to the moderate range by the method of application, the common solvent of alkoxysilane and resin can also be used as a diluent. However, it is better for this diluent not to have to react with alkoxysilane and to avoid the activity of higher alcohol, polyhydric alcohol, or ketones. Furthermore, to an etching primer agent, since hydrolysis of alkoxysilane is promoted, organic acids, such as an acetic acid, can also be added as a hydrolysis accelerator if needed. After mixing alkoxysilane and resin, this etching primer agent can make alkoxysilane able to hydrolyze, can carry out condensation selectively, and can also be prepared. In addition, it is thought that the alkoxysilane contained in an etching primer agent deposits eventually after stoving where micro phase separation is carried out as an infinite form silica phase into a coat.

[0014] The solvent dispersibility colloidal silica obtained by hydrolyzing the water–dispersion colloidal silica by wet, the solvent dispersibility colloidal silica which permuted water with the organic solvent, and alkoxysilane in an organic solvent as the above “colloidal silica” of (2) is mentioned. If millimicron extent and dispersibility [ in / since it is very small / an etching primer agent ] avoid the particle size of colloidal silica more than ten, a transparent and smooth etching primer layer will be formed.

[0015] Moreover, when using colloidal silica, it is desirable to use a thing equipped with the functional group which reacts with a silane coupling agent or a titanium coupling agent, or has compatibility at least as resin. The thing same as such resin as the case of (1) is mentioned, and acrylic resin, urethane resin, etc. are especially desirable. The content of the resin contained in an etching primer agent can be made comparable as the case of (1). In addition, in the case of water–dispersion colloidal silica, it is desirable to use it combining a resin emulsion.

[0016] The catalyst used for plating adsorbs so much by the etching primer layer, and the adhesion of an etching primer layer and a plating layer improves, so that there is much colloidal silica contained in an etching primer agent. However, when there is too much colloidal silica, there are problems, like a crack tends to go into an etching primer layer after desiccation. Furthermore, since a coat lacks in flexibility, adhesion with a base material may fall. Therefore, when solid content of an etching primer agent is made into the 100 weight sections, as for the content of colloidal silica, it is desirable 1 – 90 weight section and to consider as 10 – 70 weight section especially.

[0017] What is equipped with both the silanol group which colloidal silica has, the functional group of the hydrolysis nature which may be condensed, and the functional group which reacts with resin or has compatibility at least as the above “a silane coupling agent” used together with colloidal silica or the above “a titanium coupling agent” can be used. Gamma–glycidoxypropyltrimetoxysilane, gamma–aminopropyl triethoxysilane, etc. are mentioned as a silane coupling agent. As a titanium coupling agent, isopropylisostearoyl titanate, screw (dioctylpyrophosphate) ethylene titanate, etc. can be mentioned. When colloidal silica is made into the 100 weight sections, as for these coupling agents, it is desirable 1 – 20 weight section and to carry out a 2–10 weight section activity especially. In addition, when using it combining water–dispersion colloidal silica and a resin emulsion, water can adjust the viscosity of an etching primer agent in the range suitable for spreading.

[0018] The water-dispersible metallic-oxide colloid which throws off underwater the solvent dispersibility metallic-oxide colloid and metallic-oxide colloid which are obtained by hydrolyzing a metal alkoxide in an organic solvent as the above "metallic-oxide colloid" of (3), and is obtained, the organic solvent dispersibility group oxide colloid obtained by carrying out the solvent permutation of this are mentioned. Specifically, titanium oxide, an aluminum oxide, antimony oxide, the tin oxide, a zirconium dioxide, etc. are mentioned. If millimicron extent and dispersibility [ in / since it is very small / an etching primer agent ] avoid the particle size of metallic-oxide colloid more than ten, a transparent and smooth etching primer layer will be formed.

[0019] Moreover, when using metallic-oxide colloid, a thing equipped with the functional group which reacts with a silane coupling agent or a titanium coupling agent, or has compatibility at least as resin can be used. The thing same as such resin as the case of (1) is mentioned, and acrylic resin, urethane resin, etc. are especially desirable. The content of the resin contained in an etching primer agent can be made comparable as the case of (1).

[0020] The catalyst used for plating adsorbs so much by the etching primer layer, and the adhesion of an etching primer layer and a plating layer improves, so that there is much metallic-oxide colloid contained in an etching primer agent. However, when there is too much metallic-oxide colloid, there are problems, like a crack tends to go into an etching primer layer after desiccation. Furthermore, since a coat lacks in flexibility, adhesion with a base material may fall. Therefore, when solid content of an etching primer agent is made into the 100 weight sections, as for the content of metallic-oxide colloid, it is desirable 1 - 90 weight section and to consider as 10 - 70 weight section especially.

[0021] What is equipped with both M-OH radical which metallic-oxide colloid has, the functional group of the hydrolysis nature which may be condensed, and the functional group which reacts with resin or has compatibility at least as the silane coupling agent used together with metallic-oxide colloid or a titanium coupling agent can be used, and, specifically, the case of (2) and \*\* of this appearance can be mentioned. When metallic-oxide colloid is made into the 100 weight sections, as for these coupling agents, it is desirable 1 - 20 weight section and to carry out a 2-10 weight section activity especially. In addition, when using it combining water-dispersion metallic-oxide colloid and a resin emulsion, water can adjust the viscosity of an etching primer agent in the range suitable for spreading.

[0022] As a metal alkoxide of (4), they are a general formula and  $M(OR)_n$  (however, M is a zirconium, aluminum, etc. and is not titanium.). Moreover, when R is the alkyl group of carbon numbers 1-4 and n is two or more, R may be the same and may differ. What is expressed can be used. Specifically, zirconium butyrate, aluminum-Monod sec-BUTOKISHIJI isopropylate, etc. are mentioned.

[0023] When using a metal alkoxide, it is desirable to use what has M-OH radical and hydrogen bond which this metal alkoxide hydrolyzes and produces as resin, or the functional group which can carry out a chemical bond. The thing same as such resin as the case of (1) is mentioned, and acrylic resin, urethane resin, etc. are especially desirable. The content of the resin contained in an etching primer agent can be made comparable as the case of (1).

[0024] The catalyst used for plating adsorbs so much by the etching primer layer, and the adhesion of an etching primer layer and a plating layer improves, so that there are many metal alkoxides contained in an etching primer agent. However, if there are too many metal alkoxides, in order that the infinite form silica phase generated by hydrolysis of a metal alkoxide may carry out phase separation macroscopically, an etching primer layer becomes cloudy or there are problems, like a crack tends to enter after desiccation. Furthermore, since a coat lacks in flexibility, adhesion with a base material may fall. Therefore, when solid content of an etching primer agent is made into the 100 weight sections, as for the amount of owners of a metal alkoxide, it is desirable 1 - 90 weight section and to consider as 10 - 70 weight section especially.

[0025] Furthermore, since the viscosity of an etching primer agent is adjusted to the moderate range by the method of application, the common solvent of a metal alkoxide and resin can also be used as a diluent. However, it is better for this diluent not to have to react

with a metal alkoxide also to avoid the activity of higher alcohol, polyhydric alcohol, or ketones. Furthermore, to an etching primer agent, since hydrolysis of a metal alkoxide is promoted, organic acids, such as an acetic acid, can also be added as a hydrolysis accelerator if needed. Moreover, after mixing a metal alkoxide and resin, this etching primer agent can make a metal alkoxide able to hydrolyze, can carry out condensation selectively, and can also be prepared. In addition, it is thought that the metal alkoxide contained in an etching primer agent deposits eventually after stoving where micro phase separation is carried out as an infinite form metallic-oxide phase into a coat. Moreover, two or more metal alkoxides can be used together, and a compound metallic-oxide phase can also be deposited.

[0026] A laminate equipped with the nonelectrolytic plating layer of the 2nd invention A laminate equipped with the etching primer layer for joining this base material and this nonelectrolytic plating layer to a base material and a nonelectrolytic plating layer, and a list (however, the above-mentioned base material constitutes a container, and when preparing the above-mentioned nonelectrolytic plating layer and the above-mentioned etching primer layer in the inner surface, it removes.) It sets. At least this etching primer layer of a silane coupling agent and the titanium coupling agents in (1) alkoxysilane and (2) colloidal-silica list on the other hand (3) They are either [ at least ] a silane coupling agent or the titanium coupling agents and (4) metal alkoxide (however, a titanium alkoxide is removed.) to a metallic-oxide colloid list. The etching primer agent containing resin is dried and it is characterized by making it form. In addition, this container holds the article of liquefied \*\* in the interior, and means the mold goods which can keep and save this.

[0027] that to which the above "a base material" can apply an etching primer agent — it is — \*\*\*\*ing — plastics, timber, a metal, glass, other ceramics, etc. — since — you may be any although it becomes. Moreover, especially the thickness of this base material is not restricted. Furthermore, the above "a laminate" is useful as accessories, a light reflex object, etc.

[0028] Moreover, the above "a nonelectrolytic plating layer" is the plating layer formed by the nonelectrolytic plating method. It can use without restricting especially the usual approaches, such as an approach using an oxidation reduction reaction, and an approach using a substitution reaction, as this nonelectrolytic plating method. The method of specifically galvanizing gold, silver, copper, nickel, palladium, etc. by the autocatalysis reduction reaction of the metal ion contained in nonelectrolytic plating liquid, the method of using silver mirror reaction, etc. can be mentioned.

[0029] The above "an etching primer layer" can be made to form by applying the etching primer agent containing the specific compound of (1) - (4) of the 1st invention, etc. and the resin which water and an organic solvent can be made to dissolve or distribute by the proper approach on the surface of a base material, and drying the paint film formed. This (1) The compound of - (4) of the etching primer layer which consists of an etching primer agent containing the aforementioned resin etc. is tough, and it excels in adhesion with a base material and a nonelectrolytic plating layer, and an adhesive property. Since especially acrylic resin is excellent in adhesion, it is desirable.

[0030] Moreover, it is desirable to prepare a transparent protective layer in the front face of a nonelectrolytic plating layer like the 3rd invention. This protective layer may be directly formed in the front face of a plating layer, and between the plating layer and the protective layer, when the adhesion of other above effectiveness, for example, the plating layer of the protective layer itself, is still scarcer, the thin layer which has an adhesive property may be formed in the both sides of a protective layer and a plating layer. This protective layer can be formed by the solution made to dissolve resin in the liquefied resin, the water, or the organic solvent which does not contain a solvent, or the dispersion liquid which distributed resin. Moreover, as for these resin, it is desirable to choose with the property of the ingredient which constitutes a base material etc., and it is desirable that the contraction at the time of making a plating layer apply and dry a solution or dispersion liquid, and considering as a protective layer is small resin. As such resin, a liquefied epoxy resin, an unsaturated polyester resin, a fluororesin, acrylic resin, melamine resin, silicone resin, etc. can be used. Moreover, urethane resin, polyester, a polyvinylidene chloride, etc. can also be used, and these can also



be used as aqueous emulsion resin.

[0031] The manufacture approach of a laminate (however, the above-mentioned base material constitutes a container, and when preparing the above-mentioned nonelectrolytic plating layer and the above-mentioned etching primer layer in the inner surface, it removes.) equipped with the nonelectrolytic plating layer of the 4th invention On the surface of a base material, in (1) alkoxysilane and (2) colloidal-silica list, at least of a silane coupling agent and the titanium coupling agents on the other hand (3) They are either [ at least ] a silane coupling agent or the titanium coupling agents and (4) metal alkoxide (however, a titanium alkoxide is removed.) to a metallic-oxide colloid list. The 1st process which applies the etching primer agent containing resin, is dried and forms an etching primer layer, After applying to the above-mentioned etching primer layer the 2nd water solution containing the 1st water solution which contains silver complex ion in a list, and a reducing agent, it is characterized by having the 2nd process which is dried and forms a silver plating layer.

[0032] an etching primer layer — an etching primer agent — blasting and after applying and considering as a paint film, this paint film can be easily formed in a container internal surface a duration and by drying at proper temperature by the presentation of an etching primer agent etc. with an air spray machine etc. Especially although especially the thickness of an etching primer layer is not limited, it can usually be set to about 10 micrometers 5-20 micrometers.

[0033] As the above "the 1st water solution containing silver complex ion", it is desirable to use an ammonia nature silver-nitrate water solution. Dissolving a silver nitrate in pure water or distilled water, and stirring this water solution, black precipitation disappears, it can be dropped and this ammonia nature silver-nitrate water solution can prepare aqueous ammonia until a water solution becomes transparence. Moreover, a sodium hydroxide may be blended with this ammonia nature silver-nitrate water solution. A reduction reaction can be promoted by this and the class of reducing agent and combination with concentration can adjust reaction time. Furthermore, a surfactant can also be blended with this water solution. By blending this surfactant, wettability with an etching primer layer can be raised and the adhesion of a silver plating layer and an etching primer layer and an adhesive property can be raised. However, as for a surfactant, it is desirable to add a proper amount in order to reduce the rate of the reduction reaction of silver complex ion.

[0034] It can be used without being limited especially if it is the water solution which contains the water-soluble reducing agent which can return silver complex ion as the above "the 2nd water solution containing a reducing agent." Usually, the water solution containing a D(+)-glucose, formaldehyde, a Rochell salt, the nitric-acid inversion object of cane sugar, glyoxal, hydrazine sulfate, etc. can be used.

[0035] When this 1st water solution and 2nd water solution are applied or applied to an etching primer layer, more, it is desirable that homogeneity is distributed and mixed, and if it can apply such, especially the approach of spreading will not be restricted. For example, the 1st water solution and the 2nd water solution can be mixed beforehand, and it can apply by carrying out the sialorrhea of this mixed liquor on the surface of a base material etc. Moreover, the 1st water solution and the 2nd water solution can be mixed beforehand, and it can apply by spraying this mixed liquor on an etching primer layer using a spray machine etc., or spraying using the spray machine which has the structure which mixes 2 liquid and carries out the regurgitation promptly within the head of a spray machine. furthermore, the each regurgitation of the 1st water solution and the 2nd water solution is carried out from two spray nozzles — making — the inside of air — or on an etching primer layer, both water solutions can be mixed and it can also apply.

[0036] There are what has comparatively strong reducing power, and what has comparatively weak reducing power, and a good silver plating layer can be made to form by mixed and using these by the necessary quantitative ratio suitably as a reducing agent contained in the 2nd water solution. Moreover, when applying especially with a spray machine, it is desirable to use formalin with reducing power strong mainly comparatively, glyoxal, hydrazine sulfate, or such mixture as a reducing agent contained in the 2nd water solution. On the other hand, when applying by the sialorrhea etc., things which have comparatively weak reducing power, such as



a glucose and a Rochelle salt, can be used.

[0037] Furthermore, after applying, it is necessary to adjust the class and quantitative ratio of a reducing agent in consideration of the temperature to deposit, humidity, the speed of a deposit, etc., when applying, after mixing the 1st water solution and the 2nd water solution beforehand so that a deposit of silver may start, and so that the deposit may be less than a long time. For example, in the temperature of 25 degrees C, and 50% of relative humidity, the 1st water solution and the 2nd water solution are mixed beforehand, and when carrying out the sialorrhea of this mixed liquor on the surface of a base material and applying it, a deposit of silver can be terminated in 10 - 30 minutes by using the 2nd water solution which contains a D(+)-glucose about 2.5% of the weight as a reducing agent.

[0038] When applying especially with a spray machine among the above-mentioned methods of application, it is desirable to perform activation to the etching primer layer before applying these water solutions like the 5th invention. It is thought that the compound of (1) - (4) contained in an etching primer agent etc. carries out adsorption maintenance of the catalyst for causing reduction reactions, such as silver complex ion. As this catalyst, there are noble metals, such as palladium usually used with nonelectrolytic plating, the 1st tin ion and the 1st titanium ion in the water solution indicated to the 6th invention, and a silver metal with which a reducing agent comes to return silver complex ion in the reduction reaction which occurs easily like silver mirror reaction.

[0039] This activation can be performed by various kinds of following approaches including the approach of contacting the water solution containing the specific compound of the 6th invention etc.

a) Contact a water solution including at least one kind in the stannous chloride made into hydrochloric-acid acidity, the first tin of a sulfuric acid, the hoe stannous fluoride, and a titanous chloride in an etching primer layer.

b) Contact the activation liquid containing a sulfuric acid after contacting the water solution containing palladium ion and tin (II) ion in an etching primer layer (catalyser-accelerator process).

c) Contact simultaneously the stannous chloride water solution of hydrochloric-acid acidity, and the chloride water solution of noble metals, such as a palladium chloride of hydrochloric-acid acidity, in an etching primer layer (sensitizer-activator process).

d) Contact simultaneously a sulfates water solution, such as a palladium chloride, and the reduction liquid containing sodium hypophosphite etc. in an etching primer layer (activator-accelerator). In addition, especially a limit may not be carried out, but processing liquid is poured into a container, and may be discharged, a spray nozzle may be inserted from opening of a container, and the approach of contact in activation liquid and an etching primer layer may also spray processing liquid on an etching primer layer. When performing silver mirror reaction finally, it is most economical like the 6th invention to perform a law.

[0040] Furthermore, it is desirable to use the drainage system emulsion which contains various kinds of resin as mentioned above for the front face of the silver plating layer formed as mentioned above, and to form a transparent protective layer in it. After washing a nonelectrolytic plating layer, it is not necessary to make it dry, and when forming this protective layer especially by the drainage system emulsion, since it is good only by fully cutting water, a production process can be simplified.

[0041]

[Function] Beautiful metallic luster can be given to the base material front face which consists of various ingredients in this invention, without electroplating, since the etching primer layer which carried out mixed stirring of the additives, such as a coupling agent, including various kinds selectively was formed in plastic paint. Since the nonelectrolytic plating layer was prepared in this etching primer layer and the transparent protective layer was prepared if needed further suitably, the laminate which has beautiful metallic luster can be obtained easily.

[0042]

[Embodiment of the Invention] (1) When alkoxysilane is used as an etching primer agent, it is

an example 1 (preparation of an etching primer agent).

The tetra-ethoxy silane (Shin-etsu chemistry incorporated company make, trade name "KBE04") 6 section and the toluene 30 section were blended with the acrylic-resin-coating (Dai Nippon Toryo Co., Ltd. make, lot number "249", 25% of solid content) 30 section, and the etching primer agent was prepared.

[0043] Example 2 (manufacture of a laminate)

\*\* After applying to the front face of an ABS-plastics sheet [60x130x1(thickness) mm] the etching primer agent prepared in the formation example 1 of an etching primer layer with the air spray machine and forming a paint film with a thickness of about 10 microns, with the hot blast circulation type dryer by which temperature control was carried out to 60 degrees C, it was made to dry for 1 hour and the etching primer layer was formed.

\*\* 10g of activation stannous chlorides and 10ml of 36% hydrochloric acids were added to pure water, and 1l. SENSHITAIZA (sensitization agent) was prepared. After immersing the ABS-plastics sheet which formed the etching primer layer in this SENSHITAIZA (water solution) for 20 seconds and activating the front face of an etching primer layer, pure water washed 3 times.

[0044] \*\* If dropping is continued further, aqueous ammonia being slowly dropped at the silver-nitrate water solution made to dissolve 25g of silver nitrates in preparation of plating liquid and 1l. of formation pure water of a plating layer, and stirring the black precipitate to generate, black precipitate disappears gradually. Black precipitate disappeared thoroughly, and when the water solution became transparence, a stop and \*\*\*\* were prepared for dropping. The consumed aqueous ammonia was 23ml. On the other hand, 25g of D(+)-glucoses was dissolved in 1l. of pure water, and reduction liquid was prepared. The container with a capacity of 1l. was filled with these \*\*\*\* and reduction liquid by the volume ratio 1:1, and the ABS-plastics sheet which carried out activation was immersed promptly. Although the temperature of \*\*\*\* and reduction liquid was 25 degrees C, it began to color brown in about 10 seconds, and bright silver metallic luster was discovered gradually. After it discharged \*\*\*\* and reduction liquid after leaving it for 20 minutes then and completing a deposit of silver, and tap water fully washed, it was made to dry like \*\* and the silver plating layer was formed.

[0045] \*\* Spray spreading of the formation 2 liquid type acrylic urethane coating (the Origin Electric Co., Ltd. make, trade name "the ORII plate Z") of a protective layer was carried out on the front face of a silver plating layer, it dried at 60 degrees C after that for 1 hour, the protective layer was formed, and the laminate equipped with a silver plating layer was obtained.

[0046] Example 3 (manufacture of a laminate)

\*\* The etching primer agent prepared in formation and the activation example 1 of an etching primer layer was used, the etching primer layer was formed like the example 2, and activation was performed like the example 2.

\*\* \*\*\*\* was prepared like preparation of plating liquid and the formation example 2 of a plating layer. On the other hand, pure water was made to dissolve 50ml of 40-% of the weight water solutions of a glyoxal, and D(+)-glucose 20g in 1l. of pure water, and 1l. reduction liquid was prepared. When these \*\*\*\* and reduction liquid were sprayed on the front face of an etching primer layer for 5 seconds by 1ml [/second] discharge quantity with two \*\*\*\* spray machines, respectively, it began to color brown promptly and bright silver metallic luster was discovered gradually. Then, fully washed, it was made to dry like \*\* of an example 2 by about 40-degree C hot pure water, and the silver plating layer was formed.

[0047] \*\* The formation ultraviolet curing mold acrylic coating (the Kazunobu chemistry incorporated company make, trade name "F-355") of a protective layer was applied to the front face of a silver plating layer, after that, ultraviolet rays are irradiated, were stiffened, the protective layer was formed, and the laminate equipped with a silver plating layer was obtained.

[0048] Example 4 (manufacture of a laminate)

\*\* The etching primer layer was formed like formation and the activation example 3 of an etching primer layer. Then, after immersing the ABS-plastics sheet which formed the etching

primer layer in SENSITIVE TAIZA prepared like the example 2 for 1 minute and activating the front face of an etching primer layer, tap water washed 3 times. Subsequently, after having added 0.1g of palladium chlorides, and 1ml of 36% hydrochloric acids to pure water, having prepared the 1l. activator (activator), immersing the ABS-plastics sheet after being immersed in this activator (water solution) at synthesizer TAIZA for 1 minute and activating the front face of an etching primer layer further, tap water washed 3 times.

[0049] \*\* The initial make-up of electrolytic bath of the formation radio solution copper-plating liquid (SHIPUREI Far East company make, trade name "the Omni shielding 1598") of preparation of plating liquid and a plating layer was carried out by the standard formula (copper ion; 2.0g /, sodium-hydroxide; 6.5g/l., formaldehyde; 2.5g/l., EDTA; 20g/l.), and it was warmed at 47 degrees C. Then, it fixed so that it might not come floating by the hydrogen which is immersed and generates the ABS-plastics sheet which carried out activation to this plating bath. After 20 minutes, the plating layer which has brown metallic luster was formed. Subsequently, plating liquid was discharged, and it washed by about 40-degree C hot pure water, and sprayed and drained off water from air, and the laminate equipped with a copper-plating layer was obtained.

[0050] Example 5 (preparation of an etching primer agent)

The tetra-ethoxy silane (Shin-etsu chemistry incorporated company make, trade name "KBE04") 5 section was blended with the alcoholic fusibility elastomer mold polyurethane resin (Mitsubishi Chemical, Inc. make, trade name "PC-200") 20 section, the ethanol 60 section and the p-toluenesulfonic-acid 1 section were blended with the list, and the etching primer agent was prepared.

[0051] Example 6 (manufacture of a laminate)

The etching primer agent prepared in the example 5 was used, the etching primer layer was formed like the example 2, and activation was performed like the example 2. Then, \*\*\*\* was prepared like the example 2, on the other hand, reduction liquid was prepared like the example 3, and the silver plating layer was formed like the example 3 using these \*\*\*\* and reduction liquid. Moreover, the protective layer was formed in the front face of a silver plating layer like the example 3, and the laminate equipped with a silver plating layer was obtained.

[0052] examples 2, 3, 4, and 6 -- neither was seen but the exfoliation by the cross-cut tape friction test excelled [ neither ] in the adhesion of an ABS-plastics sheet and an etching primer layer. Moreover, the front face of a plating layer was smooth and it had sufficient gloss, and especially the silver plating layer formed of the deposit of silver was equipped with bright metallic luster, and the laminate which is excellent in design nature was obtained.

[0053] (2) When colloidal silica and a coupling agent are used as an etching primer agent, it is an example 7 (preparation of an etching primer agent).

The colloidal silica (Nissan chemistry incorporated company make, trade name "ORGANO silica sol XBA-ST", SiO<sub>2</sub> content; 30 % of the weight) 10 section and the gamma-glycide KISHIDO propyltrimethoxysilane (Shin-etsu chemistry incorporated company make, trade name "KBM403") 3 section were blended with the acrylic-resin-coating (Dai Nippon Toryo Co., Ltd. make, lot number "249", 25% of solid content) 30 section, the toluene 30 section was blended with the list, and the etching primer agent was prepared.

[0054] Example 8 (manufacture of a laminate)

The etching primer agent prepared in the example 7 was used, the etching primer layer was formed like the example 2, and activation was performed like the example 2. Then, plating liquid and reduction liquid were prepared like the example 2, and the plating layer was formed similarly. Subsequently, the protective layer was formed like the example 2 and the laminate equipped with a silver plating layer was obtained.

[0055] Example 9 (manufacture of a laminate)

The etching primer agent prepared in the example 7 was used, the etching primer layer was formed like the example 2, and activation was performed like the example 2. Then, \*\*\*\* was prepared like the example 2, on the other hand, reduction liquid was prepared like the example 3, and the silver plating layer was formed like the example 3 using these \*\*\*\* and reduction liquid. Moreover, the protective layer was formed in the front face of a silver plating layer like

the example 3, and the laminate equipped with a silver plating layer was obtained.

[0056] Example 10 (manufacture of a laminate)

The etching primer agent prepared in the example 7 was used, the etching primer layer was formed like the example 2, and activation was performed like the example 4. Then, the initial make-up of electrolytic bath of the same non-electrolytic copper plating bath as an example 4 was carried out, the copper-plating layer was formed similarly, and the laminate equipped with a copper-plating layer was obtained.

[0057] Example 11 (preparation of an etching primer agent)

The colloidal silica (Nissan chemistry incorporated company make, trade name "ORGANO silica sol IPA-ST", SiO<sub>2</sub> content; 30 % of the weight) 10 section and the gamma-glycidic KISHIDO propyltrimethoxysilane (Shin-etsu chemistry incorporated company make, trade name "KBM403") 3 section were blended with the acrylic-resin-coating (Dai Nippon Toryo Co., Ltd. make, lot number "249", 25% of solid content) 30 section, the toluene 15 section and the isopropyl alcohol 15 section were blended with the list, and the etching primer agent was prepared.

[0058] Example 12 (manufacture of a laminate)

\*\* The etching primer agent prepared in formation and the activation example 11 of an etching primer layer was used, and the etching primer layer was formed like the example 2. Then, 30ml (SHIPUREI Far East company make, trade name "KYATAPOJITTO 44") of palladium-tin colloidal catalysts and 270g (SHIPUREI Far East company make, trade name "KYATAPUREPPU 44") of colloid stabilizing agents were added to pure water, and the 1l. catalyst was prepared. Subsequently, after being immersed in this catalyst for 1 minute and making it activate the ABS-plastics sheet in which the etching primer layer was formed, tap water washed 3 times. Then, in addition to 25ml of sulfuric acids, and pure water, the 1l. accelerator (accelerator) was prepared 98% with 50ml (SHIPUREI Far East company make, trade name "an accelerator 242") of accelerators of a plating reaction. Subsequently, after immersing the ABS-plastics sheet after being immersed in this accelerator (water solution) at a catalyst for 1 minute and activating an etching primer layer further, tap water washed 3 times and activation was performed.

[0059] \*\* The initial make-up of electrolytic bath of the formation radio solution nickel-plating liquid (SHIPUREI Far East company make, trade name "the Omni shielding 1580") of preparation of plating liquid and a plating layer was carried out by the standard formula (nickel ion; 3.6g /, sodium hypophosphite; 25g/l. l., pH; 9.0), and it was warmed at 37 degrees C. Then, it fixed so that it might not come floating by the hydrogen which is immersed and generates the ABS-plastics sheet which carried out activation to this plating bath. After 20 minutes, the plating layer which has the metallic luster of a silvery snow color was formed. Subsequently, plating liquid was discharged and it washed by about 40-degree C hot pure water, and it sprayed and drained off water from air, the nickel-plating layer was formed, and the laminate equipped with a nickel-plating layer was obtained.

[0060] Example 13 (preparation of an etching primer agent)

The colloidal silica (Nissan chemistry incorporated company make, trade name "ORGANO silica sol IPA-ST", SiO<sub>2</sub> content; 30 % of the weight) 10 section and the gamma-glycidic KISHIDO propyltrimethoxysilane (Shin-etsu chemistry incorporated company make, trade name "KBM403") 3 section were blended with the alcoholic fusibility elastomer mold polyurethane resin (Mitsubishi Chemical, Inc. make, trade name "PC-200") 20 section, the ethanol 60 section and the p-toluenesulfonic-acid 1 section were blended with the list, and the etching primer agent was prepared.

[0061] The etching primer agent of example 14 example 13 was used, the etching primer layer was formed like the example 2, and activation was performed like the example 2. Then, \*\*\*\* was prepared like the example 2, on the other hand, reduction liquid was prepared like the example 3, and the silver plating layer was formed like the example 3 using these \*\*\*\* and reduction liquid. Moreover, the protective layer was formed in the front face of a silver plating layer like the example 3, and the laminate equipped with a silver plating layer was obtained.

[0062] examples 8, 9, 10, 12, and 14 — neither was seen but the exfoliation by the cross-cut

tape friction test excellent [ neither ] in the adhesion of an ABS plastics sheet and an etching primer layer. Moreover, the front face of a plating layer was smooth and it had sufficient gloss, and especially the silver plating layer formed of the deposit of silver was equipped with bright metallic luster, and the laminate which is excellent in design nature was obtained.

[0063] (3) When metallic-oxide colloid and a coupling agent are used as an etching primer agent, it is an example 15 (preparation of an etching primer agent).

The aluminum-oxide colloid (Nissan chemistry incorporated company make, 20aluminum3 content; 30 % of the weight) 10 section and the gamma-aminopropyl triethoxysilane (Shin-etsu chemistry incorporated company make, trade name "KBE903") 1 section were blended with the acrylic resin emulsion (Japan carbide incorporated company make, trade name "NIKAZORU RX-969B", 39% of solid content) 30 section, the pure-water 30 section was blended with the list, and the etching primer agent was prepared.

[0064] Example 16 (manufacture of a laminate)

The etching primer agent prepared in the example 15 was used, the etching primer layer was formed like the example 2, and activation was performed like the example 2. Then, \*\*\*\* and reduction liquid were prepared like the example 2, and the silver plating layer was formed like the example 2. Moreover, the protective layer was formed in the front face of a silver plating layer like the example 2, and the laminate equipped with a silver plating layer was obtained.

[0065] Example 17 example 15 (preparation of an etching primer agent)

The ORGANO titanium oxide colloid (Nissan chemistry incorporated company make, TiO2 content; 30 % of the weight) 10 section and the gamma-glycide KISHIDO propyltrimethoxysilane (Shin-etsu chemistry incorporated company make, trade name "KBM403") 3 section were blended with the acrylic-resin-coating (Dai Nippon Toryo Co., Ltd. make, lot number "249", 25% of solid content) 30 section, the toluene 30 section was blended with the list, and the etching primer agent was prepared.

[0066] The etching primer agent prepared in the example 18 example 17 was used, the etching primer layer was formed like the example 2, and activation was performed like the example 2. Then, \*\*\*\* was prepared like the example 2, on the other hand, reduction liquid was prepared like the example 3, and the silver plating layer was formed like the example 3 using these \*\*\*\* and reduction liquid. Moreover, the protective layer was formed in the front face of a silver plating layer like the example 3, and the laminate equipped with a silver plating layer was obtained.

[0067] The etching primer layer was formed like the formation example 18 of an example 19\*\* etching primer layer, and activation was performed like the example 4. Then, also in the example 4, the initial make-up of electrolytic bath of the same non-electrolytic copper plating bath was carried out, the copper-plating layer was formed similarly, and the laminate equipped with a copper-plating layer was obtained.

[0068] Example 20 (preparation of an etching primer agent)

The ORGANO tin-oxide colloid (Nissan chemistry incorporated company make, SnO2 content; 30 % of the weight) 10 section and the gamma-glycide KISHIDO propyltrimethoxysilane (Shin-etsu chemistry incorporated company make, trade name "KBM403") 3 section were blended with the acrylic-resin-coating (Dai Nippon Toryo Co., Ltd. make, lot number "249", 25% of solid content) 30 section, the toluene 15 section and the isopropyl alcohol 15 section were blended with the list, and the etching primer agent was prepared.

[0069] Example 21 (manufacture of a laminate)

The etching primer agent prepared in the example 20 was used, and the etching primer layer was formed like the example 2. Then, activation was performed like the example 12, subsequently the nickel-plating layer was formed like the example 12, and the laminate equipped with a nickel-plating layer was obtained.

[0070] Example 22 (preparation of an etching primer agent)

The ORGANO titanium oxide colloid (Nissan chemistry incorporated company make, TiO2 content; 30 % of the weight) 10 section and the gamma-glycide KISHIDO propyltrimethoxysilane (Shin-etsu chemistry incorporated company make, trade name "KBM403") 3 section were blended with the alcoholic fusibility elastomer mold polyurethane

resin (Mitsubishi Chemical, Inc. make, trade name "PC-200") 20 section, the ethanol 60 section and the p-toluenesulfonic-acid 1 section were blended with the list, and the etching primer agent was prepared.

[0071] The etching primer agent of example 23 example 22 was used, the etching primer layer was formed like the example 2, and activation was performed like the example 2. Then, \*\*\*\* was prepared like the example 2, on the other hand, reduction liquid was prepared like the example 3, and the silver plating layer was formed like the example 3 using these \*\*\*\* and reduction liquid. Moreover, the protective layer was formed in the front face of a silver plating layer like the example 3, and the laminate equipped with a silver plating layer was obtained.

[0072] (4) When a metal alkoxide is used as an etching primer agent, it is an example 24 (preparation of an etching primer agent).

The zirconium butyrate (Nippon Soda Co., Ltd. make) 6 section and the toluene 30 section were blended with the acrylic-resin-coating (Dai Nippon Toryo Co., Ltd. make, lot number "249", 25% of solid content) 30 section, and the etching primer agent was prepared.

[0073] Example 25 (manufacture of a laminate)

The etching primer agent prepared in the example 24 was used, the etching primer layer was formed like the example 2, and activation was performed like the example 2. Then, \*\*\*\* and reduction liquid were prepared like the example 2, and the silver plating layer was formed like the example 2 using these \*\*\*\* and reduction liquid. Moreover, the protective layer was formed in the front face of a silver plating layer like the example 2, and the laminate equipped with a silver plating layer was obtained.

[0074] examples 16, 18, 19, 21, 23, and 25 — neither was seen but the exfoliation by the cross-cut tape friction test excelled [ neither ] in the adhesion of an ABS-plastics sheet and an etching primer layer. Moreover, the front face of a plating layer was smooth and it had sufficient gloss, and especially the silver plating layer formed of the deposit of silver was equipped with bright metallic luster, and the laminate which is excellent in design nature was obtained.

[0075] In addition, in this invention, it is not restricted to what is shown in the above-mentioned concrete example, but can consider as the example variously changed within the limits of this invention according to the object and the application. That is, activation is more effective not only when making a silver plating layer form, but when performing copper and nickel plating, and it is desirable especially to perform activation by copper and nickel plating. Furthermore, a plating layer is not restricted to what consists of silver, copper, nickel, etc., but can also make the plating layer which consists of other metals form. Moreover, after giving a nonelectrolytic plating layer like an example, an electrolysis plating layer can also be made to form in the laminate used as conductivity further.

[0076] Moreover, as a copper ion in non-electrolytic copper plating liquid, the thing originating in a copper sulfate, a copper chloride, etc. can be used. Furthermore, a Rochell salt, EDTA, etc. can be used as a complexing agent, and formaldehyde etc. can also be used as a reducing agent. In addition, alkaline hydroxides, such as a sodium hydroxide, a carbonate, phosphate, etc. can be used as pH regulator and a buffer, and a stabilizer, an accelerator, a surfactant, etc. can be used simultaneously. Moreover, it is desirable to perform this reaction in strong-base nature.

[0077] Furthermore, when forming a non-electrolyzed nickel-plating layer, the thing originating in a nickel sulfate, a nickel chloride, etc. can be used for the nickel ion in non-electrolyzed nickel-plating liquid, and sodium hypophosphite, dimethylamino borane, etc. can be used for it as a reducing agent. Ammonia, a citric acid, etc. can be used as a complexing agent.

[0078] In addition, a stabilizer, an accelerator, a surfactant, etc. can also be simultaneously blended with nonelectrolytic plating liquid. Moreover, when the thermal resistance of plastics is low, and when plastics differs in coefficient of thermal expansion greatly from the metal galvanized and it produces exfoliation of a plating layer, it is desirable to use the plating liquid of the low-temperature type with which a reaction advances with alkalinity.

[0079]

[Effect of the Invention] According to the etching primer agent for nonelectrolytic plating of

the 1st invention, nonelectrolytic plating layers, such as a silver plating layer, can be joined to the front face of base materials, such as plastics, firmly enough. Moreover, according to the 2nd invention, it is stuck on the surface of a base material through the etching primer layer which a plating layer turns into from this etching primer agent, and it is joined and the laminate which is excellent in design nature can be obtained. Furthermore, according to the 4-6th invention, the laminate which is excellent in a feeling of beauty equipped with a silver plating layer can be easily manufactured by the simple approach.

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-129452  
(P2000-129452A)

(43) 公開日 平成12年5月9日 (2000.5.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 2 3 C 18/42		C 2 3 C 18/42	4 K 0 2 2
18/28		18/28	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-303094

(22) 出願日 平成10年10月23日 (1998. 10. 23)

(71) 出願人 000119232

株式会社イノアックコーポレーション  
愛知県名古屋市中村区名駅南2丁目13番4号

(72) 発明者 山本 敏博

名古屋市熱田区千年1丁目16-30 株式会社イノアックコーポレーション船方事業所内

(74) 代理人 100094190

弁理士 小島 清路

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無電解めっき用プライマ剤、並びに無電解めっき層を備える積層品及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 基材の表面に、美しい金属光沢を有する無電解めっき層を設けるためのプライマ剤、並びにこの無電解めっき層を備える積層品及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 (1) アルコキシシラン、(2) コロイダルシリカ並びにシランカップリング剤及びチタンカップリング剤のうちの少なくとも一方、(3) 金属酸化物コロイド並びにシランカップリング剤及びチタンカップリング剤のうちの少なくとも一方、又は(4) チタンアルコキシドは除く金属アルコキシド、からなるプライマ剤を使用し、ABS樹脂シート等の基材からなる成形品(但し、容器の内面にめっき層を設ける場合を除く。)の表面にプライマ剤を介して無電解めっき層を十分に密着させ、接合させた積層品を得る。また、この無電解めっき層の表面に、このめっき層を保護するための保護層を設けることもできる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) アルコキシシラン、(2) コロイダルシリカ並びにシランカップリング剤及びチタンカップリング剤のうちの少なくとも一方、(3) 金属酸化物コロイド並びにシランカップリング剤及びチタンカップリング剤のうちの少なくとも一方、又は(4) 金属アルコキシド(但し、チタンアルコキシドは除く。)と、樹脂とを含有することを特徴とする無電解めっき用プライマ剤。

【請求項2】 基材及び無電解めっき層、並びに該基材と該無電解めっき層とを接合するためのプライマ層を備える積層品(但し、上記基材が容器を構成し、その内面に上記無電解めっき層及び上記プライマ層を設ける場合は除く。)において、該プライマ層は、(1) アルコキシシラン、(2) コロイダルシリカ並びにシランカップリング剤及びチタンカップリング剤のうちの少なくとも一方、(3) 金属酸化物コロイド並びにシランカップリング剤及びチタンカップリング剤のうちの少なくとも一方、又は(4) 金属アルコキシド(但し、チタンアルコキシドは除く。)と、樹脂とを含有するプライマ剤を乾燥させ、形成させたものであることを特徴とする無電解めっき層を備える積層品。

【請求項3】 上記無電解めっき層の表面に透明な保護層が形成される請求項2記載の無電解めっき層を備える積層品。

【請求項4】 基材の表面に、(1) アルコキシシラン、(2) コロイダルシリカ並びにシランカップリング剤及びチタンカップリング剤のうちの少なくとも一方、(3) 金属酸化物コロイド並びにシランカップリング剤及びチタンカップリング剤のうちの少なくとも一方、又は(4) 金属アルコキシド(但し、チタンアルコキシドは除く。)と、樹脂とを含有するプライマ剤を塗布し、乾燥させてプライマ層を形成する第1工程、並びに銀錯イオンを含有する第1水溶液及び還元剤を含有する第2水溶液を上記プライマ層に塗布した後、乾燥させて銀めっき層を形成する第2工程、を備えることを特徴とする無電解めっき層を備える積層品(但し、上記基材が容器を構成し、その内面に上記無電解めっき層及び上記プライマ層を設ける場合は除く。)の製造方法。

【請求項5】 上記第1工程に続いて、上記プライマ層に活性化処理を施す請求項4記載の無電解めっき層を備える積層品の製造方法。

【請求項6】 上記活性化処理は、塩化第一スズ、硫酸第一スズ、ホウフッ化スズ及び塩化第一チタンのうちの少なくとも1種を含む水溶液を、上記プライマ層に接触させる工程を備える請求項5記載の無電解めっき層を備える積層品の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、無電解めっき層

(以下、単にめっき層ともいう。)を基材に接合させるためのプライマ剤に関する。また、本発明は、このプライマ剤からなるプライマ層とめっき層とを備える積層品(但し、上記基材が容器を構成し、その内面に上記無電解めっき層及び上記プライマ層を設ける場合は除く。)及びその製造方法に関する。更に詳しくは、耐久性に優れ、美しい金属光沢を有するめっき層が表面に形成された積層品に関する。また、このような積層品を特に容易に製造することができる製造方法に関する。本発明の積層品は、意匠性を必要とする種々の分野において幅広く利用することができる。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、プラスチックなどの非導電性材料に、金属光沢を付与する方法として、プラスチックめっき技術が知られている。プラスチックめっきは、プラスチック素材表面を無電解めっきで導電化した後、電気めっきする方法である。また、基材の前処理の第一段階として、①クロム酸等の強酸化性薬品若しくは強アルカリ性薬品による化学的な表面粗化、或いは②ブラスト処理等の機械的な表面粗化等による投錨効果によって、非導電性材料とめっき層との密着性を向上させる方法が採られている。

【0003】更に、近年、基材の表面を部分的にめっきするため、或いは有害物質であるクロム酸の使用を避けるため、無電解めっきのための触媒を含む塗料を基材に塗布し、密着性を向上させる等の各種の前処理方法が提案されている。そのような前処理方法としては、

a) 表面に原子状パラジウムを担持させた非導電性粉体フィラーを、有機バインダに分散させた塗料を基材に塗布する方法(特開平9-59778号公報)、

b) パラジウムとチタンとからなる複合金属酸化物の水化物をフィラーとして含む塗料を基材に塗布し、乾燥させた後、硫酸をアクセラレータとして用い、活性化する方法(特開平9-135097号公報)、

【0004】c) 塩化第一スズを含むエマルジョン型塗料を基材に塗布し、乾燥させた後、塩酸酸性塩化パラジウム溶液を接触させる方法(特公平7-49627号公報)、

d) キトサン又はキトサン誘導体を含む塗料を塗布し、乾燥させた後、塩酸酸性塩化第一スズ溶液と塩酸酸性塩化パラジウム溶液とを、連続して基材に接触させる方法(特公平6-33461号公報)、

e) 還元により無電解めっき反応の触媒作用を発現する金属塩を含有するアクリロニトリル系塗料を基材に塗布し、乾燥させた後、還元処理する方法(特開平5-331683号公報)、等が挙げられる。

【0005】しかしながら、a)、b)のフィラーを含む塗料を用いた場合には、無電解めっきだけでは金属光沢を有する平滑面は得られず、装飾品等の用途には電気めっきを厚く施す必要があり、工程が多く、煩雑であ

る。また、c)の塩化第一スズを含む塗料では、塩化第一スズが塗膜にほぼ均一に分散されるため、表面にしか必要でない塩化第一スズが塗膜内部にも含有され、これらは触媒として作用しない。更に、塩化第一スズの安定性が低いため塗料中に不溶性の沈殿 $[Sn(OH)Cl]$ を生じたり、第二スズに酸化されて失活してしまう等の問題がある。これを避けるため塩化第一スズの安定剤として塩酸若しくは塩化物等を加えると、塗膜内部に残留するこれらの成分がめっき層自体或いは周辺の金属を侵してしまう恐れがある。

【0006】また、d)のキトサン等を含む塗料でも、同様に無機酸で可溶化した場合には、残留する酸によって腐食する恐れがある。更に、e)のアクリロニトリル系塗料を塗布する方法では、極性の高いアクリロニトリル系樹脂を溶解するために溶解性に優れた極性溶媒を必要とし、下地がポリカーボネート等の耐溶剤性に乏しいプラスチックである場合には、これが溶剤に侵されてしまうことがある。また、c)と同様に塗膜内部に含まれている金属塩の多くが触媒として作用しないとの問題もある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決するものであり、種々の基材に、プライマ層、無電解めっき層、及び必要に応じて透明な保護層を形成して、美しい金属光沢の外観を持った積層品と、基材と無電解めっき層とを密着・接合するプライマ層を形成するためのプライマ剤と、また、このような積層品が容易に得られる製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】第1発明の無電解めっき用プライマ剤は、(1)アルコキシシラン、(2)コロイダルシリカ並びにシランカップリング剤及びチタンカップリング剤のうちの少なくとも一方、(3)金属酸化物コロイド並びにシランカップリング剤及びチタンカップリング剤のうちの少なくとも一方、又は(4)金属アルコキシド(但し、チタンアルコキシドは除く。)と、樹脂とを含有することを特徴とする。

【0009】上記「無電解めっき用プライマ剤」(以下、プライマ剤ともいう。)は、ガラス、プラスチック等の非導電性材料からなる基材と無電解めっき層とを十分に強固に接合させるため、基材の表面に塗布され、プライマ層を形成させるためのものである。このプライマ層はめっき層を基材の表面に強固に密着させ、剥離し難くさせるために形成される。また、めっき層の表面には更に透明な保護層を形成することが好ましい。この保護層は、めっき層と他の物品との摩擦、或いは空気中の酸素による酸化やその他の化学物質による化学的な浸食等からめっき層を保護することなどを目的として形成されるものである。

【0010】(1)の上記「アルコキシシラン」として

は、テトラメトキシシランとその重合体、テトラエトキシシランとその重合体等の4官能以上のアルコキシシランが挙げられる。また、メチルトリメトキシシランに代表される3官能のアルコキシシラン、ジメチルジメトキシシランに代表される2官能のアルコキシシランが、アルコキシシランの縮合反応相の表面シラノール基密度或いは親水性等を阻害しない範囲で少量含まれていてもよい。

【0011】アルコキシシランとともにプライマ剤に含有される樹脂としては、アルコキシシランが加水分解して生ずるシラノール基と水素結合若しくは化学結合し得る官能基を備える樹脂を使用することが好ましい。そのような樹脂としては、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、イミド結合等、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、メルカプト基等を有するもの、具体的には、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル、ポリアミド、エポキシ樹脂、フェノール樹脂及びセルロース樹脂等が挙げられ、特にアクリル樹脂、ウレタン樹脂等が好ましい。これらの樹脂は、その種類にもよるが、プライマ剤の固形分を100重量部とした場合に、10~99重量部、特に30~99重量部含有させることが好ましい。

【0012】プライマ剤に含有されるアルコキシシランが多いほど、めっきに用いられる触媒がプライマ層により多量に吸着され、プライマ層とめっき層との密着性が向上する。しかし、アルコキシシランがあまりに多いと、アルコキシシランの加水分解によって生成する不定形シリカ相が巨視的に相分離するため、プライマ層が白濁したり、乾燥後、亀裂が入り易い等の問題がある。更に、皮膜が可とう性に欠けることもあり、基材との密着性が低下することもある。従って、アルコキシシランの含有量は、プライマ剤の固形分を100重量部とした場合に、1~90重量部、特に10~70重量部とすることが好ましい。

【0013】また、プライマ剤の粘度を塗布方法によって適度な範囲に調整するため、アルコキシシランと樹脂との共通溶媒を希釈剤として用いることもできる。但し、この希釈剤は、アルコキシシランと反応しないものでなければならず、高級アルコール、多価アルコール或いはケトン類などの使用は避けたほうがよい。更に、プライマ剤には、アルコキシシランの加水分解を促進するため、必要に応じて酢酸等の有機酸を加水分解促進剤として添加することもできる。このプライマ剤は、アルコキシシランと樹脂とを混合した後、アルコキシシランを加水分解させ、部分的に縮合させて調製することもできる。尚、プライマ剤に含有されるアルコキシシランは加熱乾燥後、最終的には皮膜中に不定形シリカ相としてミクロ相分離した状態で析出しているものと考えられる。

【0014】(2)の上記「コロイダルシリカ」として

は、湿式による水分散性コロイダルシリカ、水を有機溶媒で置換した溶剤分散性コロイダルシリカ及びアルコキシシランを有機溶媒中で加水分解して得られる溶剤分散性コロイダルシリカ等が挙げられる。コロイダルシリカの粒径は十数ミクロン程度と非常に小さいため、プライマ剤における分散性がよければ透明で平滑なプライマ層が形成される。

【0015】また、コロイダルシリカを使用する場合は、樹脂としては、シランカップリング剤又はチタンカップリング剤と反応するか、少なくとも親和性を有する官能基を備えるものを用いることが好ましい。そのような樹脂としては(1)の場合と同様のものが挙げられ、特にアクリル樹脂、ウレタン樹脂等が好ましい。プライマ剤に含まれる樹脂の含有量は(1)の場合と同程度とすることができる。尚、水分散性コロイダルシリカの場合は、樹脂エマルジョンを組み合わせて使用することが好ましい。

【0016】プライマ剤に含有されるコロイダルシリカが多いほど、めっきに用いられる触媒がプライマ層により多量に吸着され、プライマ層とめっき層との密着性が向上する。しかし、コロイダルシリカが多すぎると、乾燥後、プライマ層に亀裂が入り易い等の問題がある。更に、皮膜が可とう性に欠けることもあり、基材との密着性が低下することもある。従って、コロイダルシリカの含有量は、プライマ剤の固形分を100重量部とした場合に、1～90重量部、特に10～70重量部とすることが好ましい。

【0017】コロイダルシリカと併用される上記「シランカップリング剤」、又は上記「チタンカップリング剤」としては、コロイダルシリカが有するシラノール基と縮合し得る加水分解性の官能基と、樹脂と反応するか、少なくとも親和性を有する官能基との両方を備えるものを使用することができる。シランカップリング剤としては、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。チタンカップリング剤としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート等を挙げることができる。これらのカップリング剤は、コロイダルシリカを100重量部とした場合に、1～20重量部、特に2～10重量部使用することが好ましい。尚、水分散性コロイダルシリカと樹脂エマルジョンとを組み合わせて使用の場合は、水によってプライマ剤の粘度を塗布に適した範囲に調整することができる。

【0018】(3)の上記「金属酸化物コロイド」としては、金属アルコキシドを有機溶媒中で加水分解して得られる溶剤分散性金属酸化物コロイド、金属酸化物コロイドを水中に投入して得られる水分散性金属酸化物コロイド、及びこれを溶媒置換して得られる有機溶媒分散性金属酸化物コロイド等が挙げられる。具体的には、酸化チ

タン、酸化アルミニウム、酸化アンチモン、酸化スズ及び酸化ジルコニウム等が挙げられる。金属酸化物コロイドの粒径は十数ミクロン程度と非常に小さいため、プライマ剤における分散性がよければ透明で平滑なプライマ層が形成される。

【0019】また、金属酸化物コロイドを使用する場合は、樹脂としては、シランカップリング剤又はチタンカップリング剤と反応するか、少なくとも親和性を有する官能基を備えるものを用いることができる。そのような樹脂としては(1)の場合と同様のものが挙げられ、特にアクリル樹脂、ウレタン樹脂等が好ましい。プライマ剤に含まれる樹脂の含有量は(1)の場合と同程度とすることができる。

【0020】プライマ剤に含有される金属酸化物コロイドが多いほど、めっきに用いられる触媒がプライマ層により多量に吸着され、プライマ層とめっき層との密着性が向上する。しかし、金属酸化物コロイドが多すぎると、乾燥後、プライマ層に亀裂が入り易い等の問題がある。更に、皮膜が可とう性に欠けることもあり、基材との密着性が低下することもある。従って、金属酸化物コロイドの含有量は、プライマ剤の固形分を100重量部とした場合に、1～90重量部、特に10～70重量部とすることが好ましい。

【0021】金属酸化物コロイドと併用されるシランカップリング剤又はチタンカップリング剤としては、金属酸化物コロイドが有するM-OH基と縮合し得る加水分解性の官能基と、樹脂と反応するか、少なくとも親和性を有する官能基との両方を備えるものを使用することができる。具体的には、(2)の場合と同様のものを挙げることができる。これらのカップリング剤は、金属酸化物コロイドを100重量部とした場合に、1～20重量部、特に2～10重量部使用することが好ましい。尚、水分散性金属酸化物コロイドと樹脂エマルジョンとを組み合わせて使用の場合は、水によってプライマ剤の粘度を塗布に適した範囲に調整することができる。

【0022】(4)の金属アルコキシドとしては、一般式、 $M(OR)_n$  (但し、Mはジルコニウム、アルミニウム等であり、チタンではない。また、Rは炭素数1～4のアルキル基であり、nが2以上である場合はRは同一であってもよいし、異なってもよい。)によって表されるものを使用することができる。具体的には、ジルコニウムブチラート、アルミニウムモノセブトキシジイソプロピラートなどが挙げられる。

【0023】金属アルコキシドを用いる場合は、樹脂としては、この金属アルコキシドが加水分解して生ずるM-OH基と水素結合若しくは化学結合し得る官能基を有するものを使用することが好ましい。そのような樹脂としては(1)の場合と同様のものが挙げられ、特にアクリル樹脂、ウレタン樹脂等が好ましい。プライマ剤に含まれる樹脂の含有量は(1)の場合と同程度とすること

ができる。

【0024】プライマ剤に含有される金属アルコキシドが多いほど、めっきに用いられる触媒がプライマ層により多量に吸着され、プライマ層とめっき層との密着性が向上する。しかし、金属アルコキシドが多すぎると、金属アルコキシドの加水分解によって生成する不定形シリカ相が巨視的に相分離するため、プライマ層が白濁したり、乾燥後、亀裂が入り易い等の問題がある。更に、皮膜が可とう性に欠けることもあり、基材との密着性が低下することもある。従って、金属アルコキシドの有量は、プライマ剤の固形分を100重量部とした場合に、1～90重量部、特に10～70重量部とすることが好ましい。

【0025】更に、プライマ剤の粘度を塗布方法によって適度な範囲に調整するため、金属アルコキシドと樹脂との共通溶媒を希釈剤として用いることもできる。但し、この希釈剤は、金属アルコキシドと反応しないものでなければならず、高級アルコール、多価アルコール或いはケトン類などの使用は避けたほうがよい。更に、プライマ剤には、金属アルコキシドの加水分解を促進するため、必要に応じて酢酸等の有機酸を加水分解促進剤として添加することもできる。また、このプライマ剤は、金属アルコキシドと樹脂とを混合した後、金属アルコキシドを加水分解させ、部分的に縮合させて調製することもできる。尚、プライマ剤に含有される金属アルコキシドは加熱乾燥後、最終的には皮膜中に不定形金属酸化物相としてマイクロ相分離した状態で析出しているものと考えられる。また、複数の金属アルコキシドを併用し、複合金属酸化物相を析出させることもできる。

【0026】第2発明の無電解めっき層を備える積層品は、基材及び無電解めっき層、並びに該基材と該無電解めっき層とを接合するためのプライマ層を備える積層品（但し、上記基材が容器を構成し、その内面に上記無電解めっき層及び上記プライマ層を設ける場合は除く。）において、該プライマ層は、（1）アルコキシシラン、（2）コロイダルシリカ並びにシランカップリング剤及びチタンカップリング剤のうちの少なくとも一方、（3）金属酸化物コロイド並びにシランカップリング剤及びチタンカップリング剤のうちの少なくとも一方、又は（4）金属アルコキシド（但し、チタンアルコキシドは除く。）と、樹脂とを含有するプライマ剤を乾燥させ、形成させたものであることを特徴とする。尚、この容器とは、液状等の物品を内部に収容し、これを保管、保存することができる成形品を意味する。

【0027】上記「基材」は、プライマ剤を塗布することができるものであればよく、プラスチック、木材、金属、ガラス、その他のセラミックス等、からなるもののいずれであってもよい。また、この基材の厚さは特に制限されない。更に、上記「積層品」は、装飾品、光反射体等として有用である。

【0028】また、上記「無電解めっき層」とは、無電解めっき法により形成されためっき層である。この無電解めっき法としては、酸化還元反応を利用した方法や置換反応を利用した方法等、通常の方法を特に制限されることなく用いることができる。具体的には、無電解めっき液に含まれる金属イオンの自己触媒的な還元反応によって金、銀、銅、ニッケルやパラジウム等をめっきする方法、及び銀鏡反応を利用する方法等を挙げることができる。

【0029】上記「プライマ層」は、第1発明の（1）～（4）の特定の化合物等と、水及び有機溶媒に溶解又は分散させることのできる樹脂とを含有するプライマ剤を、基材の表面に適宜の方法によって塗布し、形成される塗膜を乾燥することにより、形成させることができる。この（1）～（4）の化合物等、及び前記の樹脂を含むプライマ剤からなるプライマ層は強靱であり、基材及び無電解めっき層との密着性及び接着性に優れる。アクリル樹脂は、特に密着性に優れるためより好ましい。

【0030】また、無電解めっき層の表面には、第3発明のように透明な保護層を設けることが好ましい。この保護層はめっき層の表面に直接形成されていてもよいし、めっき層と保護層の間に一層以上の他の効果、例えば、保護層自体のめっき層への密着性が乏しい場合に、保護層とめっき層の双方に接着性を有する薄層が形成されていてもよい。この保護層は、溶媒を含まない液状樹脂、水又は有機溶媒に樹脂を溶解させた溶液、又は樹脂を分散させた分散液によって形成することができる。また、これらの樹脂は、基材を構成する材料の特性などによって選択することが好ましく、溶液又は分散液をめっき層に塗布し、乾燥させ、保護層とする際の収縮が小さい樹脂であることが好ましい。このような樹脂としては、液状エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂及びシリコン樹脂等を使用することができる。また、ウレタン樹脂、ポリエステル及びポリ塩化ビニリデン等を用いることもでき、これらは水性エマルジョン樹脂として使用することもできる。

【0031】第4発明の無電解めっき層を備える積層品（但し、上記基材が容器を構成し、その内面に上記無電解めっき層及び上記プライマ層を設ける場合は除く。）の製造方法は、基材の表面に、（1）アルコキシシラン、（2）コロイダルシリカ並びにシランカップリング剤及びチタンカップリング剤のうちの少なくとも一方、（3）金属酸化物コロイド並びにシランカップリング剤及びチタンカップリング剤のうちの少なくとも一方、又は（4）金属アルコキシド（但し、チタンアルコキシドは除く。）と、樹脂とを含有するプライマ剤を塗布し、乾燥させてプライマ層を形成する第1工程、並びに銀錯イオンを含有する第1水溶液及び還元剤を含有する第2水溶液を上記プライマ層に塗布した後、乾燥させて銀め

つき層を形成する第2工程、を備えることを特徴とする。

【0032】プライマ層は、プライマ剤をエアスプレー機等によって容器内表面に吹き付け、塗布し、塗膜とした後、この塗膜をプライマ剤の組成等によって適宜の温度で所要時間、乾燥することにより、容易に形成することができる。プライマ層の厚さは特に限定されないが、通常、5～20 $\mu$ m、特に10 $\mu$ m程度とすることができる。

【0033】上記「銀錯イオンを含有する第1水溶液」としては、アンモニア性硝酸銀水溶液を用いることが好ましい。このアンモニア性硝酸銀水溶液は、硝酸銀を純水又は蒸留水に溶解させ、この水溶液を攪拌しながら、アンモニア水を、黒色沈澱が消滅し、水溶液が透明になるまで滴下して調製することができる。また、このアンモニア性硝酸銀水溶液には、水酸化ナトリウムを配合してもよい。これにより還元反応を促進することができ、還元剤の種類、濃度との組み合わせによって反応時間を調整することができる。更に、この水溶液には界面活性剤を配合することもできる。この界面活性剤を配合することによりプライマ層との濡れ性を向上させることができ、銀めっき層とプライマ層の密着性及び接着性を向上させることができる。但し、界面活性剤は銀錯イオンの還元反応の速度を低下させるため適宜の量を添加することが好ましい。

【0034】上記「還元剤を含有する第2水溶液」としては、銀錯イオンを還元することのできる水溶性の還元剤を含有する水溶液であれば特に限定されることなく使用することができる。通常、D(+)－グルコース、ホルムアルデヒド、ロッシェル塩、ショ糖の硝酸塩化物、グリオキザール及び硫酸ヒドラジン等を含有する水溶液を使用することができる。

【0035】この第1水溶液及び第2水溶液は、プライマ層に塗布される、或いは塗布された時点で、より均一に分散及び混合されていることが好ましく、そのように塗布することができれば、塗布の方法は特に制限されない。例えば、第1水溶液と第2水溶液を予め混合し、この混合液を基材の表面に流涎させる等により塗布することができる。また、第1水溶液と第2水溶液を予め混合し、この混合液をスプレー機等を用いてプライマ層に吹き付けるか、又はスプレー機のヘッド内で2液を混合して直ちに吐出する構造を有するスプレー機等を用いて吹き付けることにより塗布することができる。更に、第1水溶液及び第2水溶液を2つのスプレーノズルから各々吐出させて、空気中で或いはプライマ層上で両水溶液を混合させ、塗布することもできる。

【0036】第2水溶液に含まれる還元剤としては、比較的還元力の強いものと、比較的還元力の弱いものがあり、これらを適宜、所要の量比で混合して用いることにより、良質な銀めっき層を形成させることができる。

また、特にスプレー機によって塗布する場合は、第2水溶液に含まれる還元剤として主に比較的還元力の強いホルマリン、グリオキザール、硫酸ヒドラジンまたはこれらの混合物を使用することが好ましい。一方、流涎等により塗布する場合は、グルコース、ロッシェル塩等、比較的還元力の弱いものを使用することができる。

【0037】更に、第1水溶液と第2水溶液を予め混合してから塗布する場合、塗布した後に銀の析出が始まるように、また、その析出が長時間に及ばないように、析出させる温度、湿度及び析出の速さ等を考慮して還元剤の種類及び量比を調整する必要がある。例えば、温度25℃、相対湿度50％において、第1水溶液と第2水溶液を予め混合し、この混合液を基材の表面に流涎し、塗布する場合は、還元剤として、D(+)－グルコースを2.5重量％程度含む第2水溶液を使用することで、10～30分で銀の析出を終了させることができる。

【0038】上記の塗布方法のうち、特にスプレー機によって塗布する場合は、これらの水溶液を塗布する前のプライマ層に、第5発明のように、活性化処理を施すことが好ましい。プライマ剤に含まれる(1)～(4)の化合物等は、銀錯イオン等の還元反応を起こすための触媒を吸着保持するものと考えられる。この触媒としては、無電解めっきで通常用いられるパラジウム等の貴金属、第6発明に記載した水溶液中の第1スズイオンや第1チタンイオン、銀鏡反応のように容易に起こる還元反応においては銀錯イオンが還元剤により還元されてなる銀金属がある。

【0039】この活性化処理は、第6発明の特定の化合物等を含む水溶液を接触させる方法を含め、以下の各種の方法によって行うことができる。

a) 塩酸性にした塩化第一スズ、硫酸第一スズ、ホウフッ化スズ及び塩化第一チタンのうちの少なくとも1種類を含む水溶液をプライマ層に接触させる。

b) パラジウムイオン及びスズ(II)イオンを含む水溶液をプライマ層に接触させた後、硫酸を含む活性化処理液を接触させる(キャタライザーアクセレータ法)。

c) 塩酸性の塩化第一スズ水溶液と塩酸性の塩化パラジウム等の貴金属の塩化物水溶液をプライマ層に同時に接触させる(センシタイザーアクチベータ法)。

d) 塩化パラジウム等又は硫酸塩水溶液と、次亜リン酸ナトリウム等を含む還元液を同時にプライマ層に接触させる(アクチベーターアクセレータ法)。尚、活性化処理液とプライマ層との接触の方法も特に制限はされず、処理液を容器に注入し、排出してもよいし、容器の開口部からスプレーノズルを挿入し処理液をプライマ層に吹き付けてもよい。最後に銀鏡反応を施す場合には、このうち、第6発明のように、a)法を行うのが最も経済的である。

【0040】更に、上記のようにして形成される銀めっき層の表面には、前記のように各種の樹脂を含有する水



系エマルジョン等を使用し、透明な保護層を形成することが好ましい。この保護層を、特に水系エマルジョンによって形成する場合は、無電解めっき層を洗浄した後、乾燥させる必要がなく、十分に水を切るのみでよい。ため製造工程を簡略化することができる。

#### 【0041】

【作用】本発明では、樹脂塗料にカップリング剤等をはじめとする各種添加剤を選択的に混合攪拌したプライマ層を形成したので、電気めっきを行うことなく、美しい金属光沢を種々の材料からなる基材表面に施すことができる。このプライマ層に無電解めっき層を設け、さらに適宜必要に応じて透明な保護層を設けたため、美しい金属光沢を有する積層品を容易に得ることができる。

#### 【0042】

【発明の実施の形態】(1) プライマ剤としてアルコキシシランを使用した場合

##### 実施例1 (プライマ剤の調製)

アクリル樹脂塗料(大日本塗料株式会社製、品番「249」、固形分25%)30部に、テトラエトキシシラン(信越化学株式会社製、商品名「KBE04」)6部及びトルエン30部を配合し、プライマ剤を調製した。

#### 【0043】実施例2 (積層品の製造)

##### ①プライマ層の形成

実施例1で調製したプライマ剤をエアスプレー機によってABS樹脂シート[60×130×1(厚さ)mm]の表面に塗布し、厚さ約10ミクロンの塗膜を形成した後、60℃に調温された熱風循環式乾燥機によって1時間乾燥させ、プライマ層を形成した。

##### ②活性化処理

塩化第一スズ10gと36%塩酸10ミリリットルとを純水に加えて1リットルのセンシタイザ(鋭敏化剤)を調製した。このセンシタイザ(水溶液)にプライマ層を形成したABS樹脂シートを20秒間浸漬し、プライマ層の表面を活性化させた後、純水で3回洗浄した。

#### 【0044】③めっき液の調製及びめっき層の形成

純水1リットルに硝酸銀25gを溶解させた硝酸銀水溶液にアンモニア水をゆっくり滴下し、生成する黒色沈殿を攪拌しながら更に滴下を続けると、黒色沈殿が徐々に消滅していく。黒色沈殿が完全に消滅し、水溶液が透明になった時点で滴下を止め、銀液を調製した。消費したアンモニア水は23ミリリットルであった。一方、純水1リットルにD(+)-グルコースを25g溶解させ、還元液を調製した。これら銀液と還元液とを体積比1:1で容量1リットルの容器に注ぎ入れ、直ちに、活性化処理したABS樹脂シートを浸漬した。銀液と還元液の温度は25℃であったが、約10秒で褐色に着色し始め、次第に明るい銀色の金属光沢が発現した。そのまま20分間放置して銀の析出を完了した後、銀液及び還元液を排出し、水道水で十分に洗浄した後、①と同様に乾燥させ、銀めっき層を形成した。

#### 【0045】④保護層の形成

2液型アクリルウレタン塗料(オリジン電気株式会社製、商品名「オリジンプレートZ」)を銀めっき層の表面にスプレー塗布し、その後、60℃で1時間乾燥して、保護層を形成し、銀めっき層を備える積層品を得た。

#### 【0046】実施例3 (積層品の製造)

##### ①プライマ層の形成及び活性化処理

実施例1で調製したプライマ剤を使用し、実施例2と同様にプライマ層を形成し、実施例2と同様に活性化処理を行った。

##### ②めっき液の調製及びめっき層の形成

実施例2と同様に銀液を調製した。一方、純水1リットルに、グリオキサールの40重量%水溶液50ミリリットルとD(+)-グルコース20gを純水に溶解させて1リットルの還元液を調製した。これら銀液と還元液とを2本の片角スプレー機によってそれぞれ1ミリリットル/秒の吐出量で、プライマ層の表面に5秒間吹き付けたところ、速やかに褐色に着色し始め、次第に明るい銀色の金属光沢が発現した。その後、40℃程度の温純水で十分に洗浄し、実施例2の①と同様に乾燥させ、銀めっき層を形成した。

#### 【0047】④保護層の形成

紫外線硬化型アクリル塗料(和信化学株式会社製、商品名「F-355」)を銀めっき層の表面に塗布し、その後、紫外線を照射して硬化させて、保護層を形成し、銀めっき層を備える積層品を得た。

#### 【0048】実施例4 (積層品の製造)

##### ①プライマ層の形成及び活性化処理

実施例3と同様にプライマ層を形成した。その後、実施例2と同様に調製したセンシタイザにプライマ層を形成したABS樹脂シートを1分間浸漬し、プライマ層の表面を活性化させた後、水道水で3回洗浄した。次いで、塩化パラジウム0.1gと36%塩酸1ミリリットルとを純水に加えて1リットルのアクチベータ(活性化剤)を調製し、このアクチベータ(水溶液)にセンシタイザに浸漬した後のABS樹脂シートを1分間浸漬し、プライマ層の表面を更に活性化させた後、水道水で3回洗浄した。

#### 【0049】②めっき液の調製及びめっき層の形成

無電解銅めっき液(シブレイ・ファーマー・ファースト社製、商品名「オムニシールド1598」)を標準処方(銅イオン; 2.0g/リットル、水酸化ナトリウム; 6.5g/リットル、ホルムアルデヒド; 2.5g/リットル、EDTA; 20g/リットル)で建浴し、47℃に加熱した。その後、このめっき浴に、活性化処理したABS樹脂シートを浸漬し、発生する水素によって浮き上がらないように固定した。20分後には赤銅色の金属光沢を有するめっき層が形成された。次いで、めっき液を排出し、40℃程度の温純水で洗浄し、エアを吹き付けて水切りし、銅めっき層を備える積層品を得た。



## 【0050】実施例5（プライマ剤の調製）

アルコール可溶性エラストマ型ポリウレタン樹脂（三菱化学株式会社製、商品名「PC-200」）20部に、テトラエトキシシラン（信越化学株式会社製、商品名「KBE04」）5部、並びにエタノール60部及びp-トルエンスルホン酸1部を配合し、プライマ剤を調製した。

## 【0051】実施例6（積層品の製造）

実施例5で調製したプライマ剤を使用し、実施例2と同様にしてプライマ層を形成し、実施例2と同様にして活性化処理を行った。その後、実施例2と同様にして銀液を調製し、一方、実施例3と同様にして還元液を調製し、これらの銀液と還元液とを使用して実施例3と同様にして銀めっき層を形成した。また、実施例3と同様にして銀めっき層の表面に保護層を形成し、銀めっき層を備える積層品を得た。

【0052】実施例2、3、4及び6いずれもクロスカットテープ剥離試験による剥離はみられず、ABS樹脂シートとプライマ層との密着性に優れていた。また、めっき層の表面は平滑で、十分な光沢を有し、特に、銀の析出により形成された銀めっき層は明るい金属光沢を備え、意匠性に優れた積層品が得られた。

【0053】（2）プライマ剤としてコロイダルシリカ及びカップリング剤を使用した場合

## 実施例7（プライマ剤の調製）

アクリル樹脂塗料（大日本塗料株式会社製、品番「249」、固形分25%）30部に、コロイダルシリカ（日産化学株式会社製、商品名「オルガノシリカゾルXBA-ST」、 $\text{SiO}_2$ 含有率；30重量%）10部及びフェーグリシドキシドプロピルトリメトキシシラン（信越化学株式会社製、商品名「KBM403」）3部、並びにトルエン30部を配合し、プライマ剤を調製した。

## 【0054】実施例8（積層品の製造）

実施例7で調製したプライマ剤を使用し、実施例2と同様にしてプライマ層を形成し、実施例2と同様にして活性化処理を行った。その後、実施例2と同様にしてめっき液及び還元液を調製し、同様にしてめっき層を形成した。次いで、実施例2と同様にして保護層を形成し、銀めっき層を備える積層品を得た。

## 【0055】実施例9（積層品の製造）

実施例7で調製したプライマ剤を使用し、実施例2と同様にしてプライマ層を形成し、実施例2と同様にして活性化処理を行った。その後、実施例2と同様にして銀液を調製し、一方、実施例3と同様にして還元液を調製し、これらの銀液と還元液とを使用して実施例3と同様にして銀めっき層を形成した。また、実施例3と同様にして銀めっき層の表面に保護層を形成し、銀めっき層を備える積層品を得た。

## 【0056】実施例10（積層品の製造）

実施例7で調製したプライマ剤を使用し、実施例2と同

様にしてプライマ層を形成し、実施例4と同様にして活性化処理を行った。その後、実施例4と同様の無電解銅めっき浴を建浴し、同様にして銅めっき層を形成し、銅めっき層を備える積層品を得た。

## 【0057】実施例11（プライマ剤の調製）

アクリル樹脂塗料（大日本塗料株式会社製、品番「249」、固形分25%）30部に、コロイダルシリカ（日産化学株式会社製、商品名「オルガノシリカゾルIPA-ST」、 $\text{SiO}_2$ 含有率；30重量%）10部及びフェーグリシドキシドプロピルトリメトキシシラン（信越化学株式会社製、商品名「KBM403」）3部、並びにトルエン15部及びイソプロピルアルコール15部を配合し、プライマ剤を調製した。

## 【0058】実施例12（積層品の製造）

## ①プライマ層の形成及び活性化処理

実施例11で調製したプライマ剤を使用し、実施例2と同様にしてプライマ層を形成した。その後、パラジウム-スズコロイド触媒（シブレイ・ファーマーイースト社製、商品名「キャタボジット44」）30ミリリットルとコロイド安定化剤（シブレイ・ファーマーイースト社製、商品名「キャタプレップ44」）270gとを純水に加えて1リットルのキャタリストを調製した。次いで、このキャタリストにプライマ層を形成したABS樹脂シートを1分間浸漬して活性化させた後、水道水で3回洗浄した。その後、めっき反応の促進剤（シブレイ・ファーマーイースト社製、商品名「アクセラレータ242」）50ミリリットルと98%硫酸25ミリリットルと純水に加えて1リットルのアクセラレータ（促進剤）を調製した。次いで、このアクセラレータ（水溶液）にキャタリストに浸漬した後のABS樹脂シートを1分間浸漬し、プライマ層を更に活性化させた後、水道水で3回洗浄し活性化処理を行った。

## 【0059】②めっき液の調製及びめっき層の形成

無電解ニッケルめっき液（シブレイ・ファーマーイースト社製、商品名「オムニシールド1580」）を標準処方（ニッケルイオン；3.6g/リットル、次亜りん酸ナトリウム；25g/リットル、pH；9.0）で建浴し、37℃に加温した。その後、このめっき浴に、活性化処理したABS樹脂シートを浸漬し、発生する水素によって浮き上がらないように固定した。20分後には白銀色の金属光沢を有するめっき層が形成された。次いで、めっき液を排出し、40℃程度の温純水で洗浄し、エアを吹き付けて水切りしてニッケルめっき層を形成し、ニッケルめっき層を備える積層品を得た。

## 【0060】実施例13（プライマ剤の調製）

アルコール可溶性エラストマ型ポリウレタン樹脂（三菱化学株式会社製、商品名「PC-200」）20部に、コロイダルシリカ（日産化学株式会社製、商品名「オルガノシリカゾルIPA-ST」、 $\text{SiO}_2$ 含有率；30重量%）10部及びフェーグリシドキシドプロピルトリメ

トキシシラン（信越化学株式会社製、商品名「KBM403」）3部、並びにエタノール60部及びp-トルエンスルホン酸1部を配合し、プライマ剤を調製した。

#### 【0061】実施例14

実施例13のプライマ剤を使用し、実施例2と同様にしてプライマ層を形成し、実施例2と同様にして活性化処理を行った。その後、実施例2と同様にして銀液を調製し、一方、実施例3と同様にして還元液を調製し、これらの銀液と還元液とを使用して実施例3と同様にして銀めっき層を形成した。また、実施例3と同様にして銀めっき層の表面に保護層を形成し、銀めっき層を備える積層品を得た。

【0062】実施例8、9、10、12及び14いずれもクロスカットテープ剥離試験による剥離はみられず、ABS樹脂シートとプライマ層との密着性に優れていた。また、めっき層の表面は平滑で、十分な光沢を有し、特に、銀の析出により形成された銀めっき層は明るい金属光沢を備え、意匠性に優れた積層品が得られた。

#### 【0063】(3) プライマ剤として金属酸化物コロイド及びカップリング剤を使用した場合

##### 実施例15（プライマ剤の調製）

アクリル樹脂エマルジョン（日本カーバイド株式会社製、商品名「ニカゾールRX-969B」、固形分39%）30部に、酸化アルミニウムコロイド（日産化学株式会社製、 $Al_2O_3$ 含有率；30重量%）10部及びγ-アミノプロピルトリエトキシシラン（信越化学株式会社製、商品名「KBE903」）1部、並びに純水30部を配合し、プライマ剤を調製した。

#### 【0064】実施例16（積層品の製造）

実施例15で調製したプライマ剤を使用し、実施例2と同様にしてプライマ層を形成し、実施例2と同様にして活性化処理を行った。その後、実施例2と同様にして銀液及び還元液を調製し、実施例2と同様にして銀めっき層を形成した。また、実施例2と同様にして銀めっき層の表面に保護層を形成し、銀めっき層を備える積層品を得た。

#### 【0065】実施例17

##### 実施例15（プライマ剤の調製）

アクリル樹脂塗料（大日本塗料株式会社製、品番「249」、固形分25%）30部に、オルガノ酸化チタンコロイド（日産化学株式会社製、 $TiO_2$ 含有率；30重量%）10部及びγ-グリシドキシドプロピルトリエトキシシラン（信越化学株式会社製、商品名「KBM403」）3部、並びにトルエン30部を配合し、プライマ剤を調製した。

#### 【0066】実施例18

実施例17で調製したプライマ剤を使用し、実施例2と同様にしてプライマ層を形成し、実施例2と同様にして活性化処理を行った。その後、実施例2と同様にして銀液を調製し、一方、実施例3と同様にして還元液を調製

し、これらの銀液と還元液とを使用して実施例3と同様にして銀めっき層を形成した。また、実施例3と同様にして銀めっき層の表面に保護層を形成し、銀めっき層を備える積層品を得た。

#### 【0067】実施例19

##### ④プライマ層の形成

実施例18と同様にしてプライマ層を形成し、実施例4と同様にして活性化処理を行った。その後、実施例4における同様の無電解銅めっき浴を建浴し、同様にして銅めっき層を形成し、銅めっき層を備える積層品を得た。

#### 【0068】実施例20（プライマ剤の調製）

アクリル樹脂塗料（大日本塗料株式会社製、品番「249」、固形分25%）30部に、オルガノ酸化スズコロイド（日産化学株式会社製、 $SnO_2$ 含有率；30重量%）10部及びγ-グリシドキシドプロピルトリエトキシシラン（信越化学株式会社製、商品名「KBM403」）3部、並びにトルエン15部及びイソプロピルアルコール15部を配合し、プライマ剤を調製した。

#### 【0069】実施例21（積層品の製造）

実施例20で調製したプライマ剤を使用し、実施例2と同様にしてプライマ層を形成した。その後、実施例12と同様にして活性化処理を行い、次いで、実施例12と同様にしてニッケルめっき層を形成し、ニッケルめっき層を備える積層品を得た。

#### 【0070】実施例22（プライマ剤の調製）

アルコール可溶性エラストマ型ポリウレタン樹脂（三菱化学株式会社製、商品名「PC-200」）20部に、オルガノ酸化チタンコロイド（日産化学株式会社製、 $TiO_2$ 含有率；30重量%）10部及びγ-グリシドキシドプロピルトリエトキシシラン（信越化学株式会社製、商品名「KBM403」）3部、並びにエタノール60部及びp-トルエンスルホン酸1部を配合し、プライマ剤を調製した。

#### 【0071】実施例23

実施例22のプライマ剤を使用し、実施例2と同様にしてプライマ層を形成し、実施例2と同様にして活性化処理を行った。その後、実施例2と同様にして銀液を調製し、一方、実施例3と同様にして還元液を調製し、これらの銀液と還元液とを使用して実施例3と同様にして銀めっき層を形成した。また、実施例3と同様にして銀めっき層の表面に保護層を形成し、銀めっき層を備える積層品を得た。

#### 【0072】(4) プライマ剤として金属アルコキシドを使用した場合

##### 実施例24（プライマ剤の調製）

アクリル樹脂塗料（大日本塗料株式会社製、品番「249」、固形分25%）30部に、ジルコニウムブチラート（日本曹達株式会社製）6部、及びトルエン30部を配合し、プライマ剤を調製した。

## 【0073】実施例25（積層品の製造）

実施例24で調製したプライマ剤を使用し、実施例2と同様にしてプライマ層を形成し、実施例2と同様にして活性化処理を行った。その後、実施例2と同様にして銀液及び還元液を調製し、これらの銀液と還元液とを使用して実施例2と同様にして銀めっき層を形成した。また、実施例2同様にして銀めっき層の表面に保護層を形成し、銀めっき層を備える積層品を得た。

【0074】実施例16、18、19、21、23及び25いずれもクロスカットテープ剥離試験による剥離はみられず、ABS樹脂シートとプライマ層との密着性に優れていた。また、めっき層の表面は平滑で、十分な光沢を有し、特に、銀の析出により形成された銀めっき層は明るい金属光沢を備え、意匠性に優れた積層品が得られた。

【0075】尚、本発明においては、上記の具体的実施例に示すものに限られず、目的、用途に応じて本発明の範囲内で種々変更した実施例とすることができる。即ち、活性化処理は、銀めっき層を形成させるときのみでなく、銅及びニッケルめっきを施す場合においてより効果的であり、特に銅及びニッケルめっきでは活性化処理を施すことが好ましい。更に、めっき層は銀、銅、ニッケル等からなるものに限られず、その他の金属からなるめっき層を形成させることもできる。また、実施例のように無電解めっき層を施した後、導電性となった積層品に、更に電解めっき層を形成させることもできる。

【0076】また、無電解銅めっき液中の銅イオンとしては、硫酸銅、塩化銅等に由来するものを使用することができる。更に、錯化剤としてロッシェル塩、EDTA等を使用することができ、還元剤としてホルムアルデヒ

ド等を使用することもできる。この他、pH調整剤及び緩衝剤として水酸化ナトリウム等のアルカリ性水酸化物、炭酸塩、リン酸塩等を使用することができ、安定剤、促進剤、界面活性剤等も同時に使用することができる。また、この反応は強アルカリ性において行うことが好ましい。

【0077】更に、無電解ニッケルめっき層を形成する場合は、無電解ニッケルめっき液中のニッケルイオンは、硫酸ニッケル、塩化ニッケル等に由来するものを使用することができ、還元剤としては次亜リン酸ナトリウム、ジメチルアミノボラン等を使用することができる。錯化剤としてはアンモニア、クエン酸等を使用することができる。

【0078】その他、無電解めっき液には、安定剤、促進剤、界面活性剤等を同時に配合することもできる。また、プラスチックの耐熱性が低い場合、及び熱膨張率がプラスチックとめっきされる金属とで大きく異なることによってめっき層の剥離を生ずる場合等においては、アルカリ性で反応が進行する低温タイプのめっき液を使用することが好ましい。

## 【0079】

【発明の効果】第1発明の無電解めっき用プライマ剤によれば、銀めっき層等の無電解めっき層を、プラスチック等の基材の表面に十分に強固に接合させることができる。また、第2発明によれば、めっき層が、このプライマ剤からなるプライマ層を介して基材の表面に密着され、接合され、意匠性に優れた積層品を得ることができる。更に、第4～6発明によれば、銀めっき層を備える美感に優れた積層品を簡易な方法によって容易に製造することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4K022 AA02 AA03 AA04 AA13 AA14  
AA41 AA47 BA01 BA03 BA08  
BA14 BA18 CA05 CA06 CA07  
CA18 CA21 CA22 DA01 DB01  
DB02 DB04 DB06 DB08 DB19  
EA02 EA04